

Kinetik der katalytischen  
Propylenhydrierung und einige  
Folgerungen

von

MANFRED MICHEL





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555221\\_0055](https://archive.org/details/IA41555221_0055)



**Kinetik der katalytischen Propylenhydrierung**  
**und einige Folgerungen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Manfred Michel

aus

Pirmasens

---

Oktober 1959

Komitee der katholischen Hochschullehrer  
und seiner Kollegen

Lehrstuhl-Gesamtheit

der

Erziehung der Geistlichen

der

Hohenheim-Katholischen Hochschule

der

Katholischen Universität

München

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

Tag der mündlichen Prüfung: **18. Nov. 1959**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1958 bis Juni 1959 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr. G.-M. SCHWAB

danke ich für die Überlassung dieser interessanten Arbeit und für die freundliche Hilfe, die er mir zuteil werden ließ.

Auch Herrn Dr. H.NOLLER, der mir bei der Durchführung dieser Arbeit außerordentlich wertvolle Unterstützung gewährte, danke ich herzlich.



## INHALT

|                                           | Seite |
|-------------------------------------------|-------|
| I Einleitung und Problemstellung          | 1     |
| II Experimentelles                        |       |
| 1.) Apparatur                             | 3     |
| 2.) Katalysator und Substanzen            | 7     |
| 3.) Durchführung der Messung              | 8     |
| III Ergebnisse und Auswertung             |       |
| 1.) Die Reaktionsordnung                  | 11    |
| 2.) Geschwindigkeitskonstante und Maximum | 15    |
| 3.) Sonstige Beobachtungen                | 19    |
| IV Diskussion                             |       |
| 1.) Der Einfluß der Rückreaktion          | 21    |
| 2.) Die Adsorptionsabhängigkeit           | 24    |
| 3.) Sonstige Folgerungen                  | 28    |
| V Zusammenfassung                         | 30    |
| VI Literatur                              | 31    |



## I Einleitung und Problemstellung

Die Hydrierungsreaktionen der Olefine besitzen, von technischer wie von wissenschaftlicher Seite her gesehen, großes Interesse; daher wurde der Kinetik dieser Reaktionen von jeher große Beachtung geschenkt. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Reaktionen weisen die Messungen ihres kinetischen Ablaufes sehr komplizierte Ergebnisse auf, die zu äußerst verschiedenen Deutungen geführt haben.

So fand SCHUSTER bei der Äthylenhydrierung (Lit 1), daß die Reaktionsgeschwindigkeit je nach verwendetem Katalysator entweder proportional dem Partialdruck des Wasserstoffs (bei metallverstärkten Kohlekontakten), oder - jedenfalls oberhalb bestimmter Druckgrenzen - proportional dem Partialdruck des Äthylens (bei Eisen und Kupfer) ist. Die gefundenen scheinbaren Aktivierungswärmen sind sehr niedrig; sie liegen zwischen 2 und 7 Kcal/Mol. Bei Nickel-Katalysatoren wurde keine Proportionalität zum Partialdruck des Äthylens gefunden, dagegen für die Hydrierung aller Olefine ein Temperatur-Optimum.

H. ZUR STRASSEN (Lit 2) fand bei der Verwendung von Nickel ebenfalls Proportionalität zum Wasserstoffpartialdruck, für Äthylen jedoch eine Abhängigkeit, welche der Form einer Adsorptionsisothermen entspricht. Das Temperaturmaximum verlagert sich mit sinkendem Druck zu steigenden Temperaturen. Diese Beobachtungen führten zu einer Deutung der Kinetik mit Hilfe der LANGMUIR'schen Adsorptionsisothermen.

Die von G.M. SCHWAB (Lit 3) aufgrund der H. ZUR STRASSEN'schen Messungen angestellten Überlegungen führten mit Hilfe der LANGMUIR'schen Adsorptionsisothermen zu einer Deutung des Temperaturmaximums, die im Diskussionsteil (Seite 23) näher erläutert ist.

Während G.M. SCHWAB den Reaktionsmechanismus durch Auftreffen von Wasserstoffmolekeln auf adsorbierte Äthylenmolekeln erklärt, versucht O. BEECK (Lit 4) den Mechanismus durch Aufprallen von Äthylen auf adsorbierten Wasserstoff zu deuten. Eine von K.J. LAIDLER (Lit 5 und 6) aufgestellte Gleichung unterscheidet sich von der von G.M. SCHWAB (Gleichung (10)),

Seite 23) nur durch das Auftreten eines quadratischen Gliedes im Nenner, was darauf zurückzuführen ist, daß nach LAIDLER beide Molekelarten zur Reaktion adsorbiert werden.

Die Hydrierungsversuche von H. TWIGG (Lit 7) mit einer Mischung aus schwerem und leichtem Wasserstoff ließen TWIGG zu der Annahme kommen, daß die Adsorption von Wasserstoff nicht direkt erfolgen kann, sondern über die Reaktion



verläuft. Das Temperaturmaximum wird dabei so erklärt, daß von dem Zwischenzustand  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$  ausgehend (über den sowohl Hydrierung als auch Austausch verlaufen), beide Reaktionen einen verschiedenen Temperaturkoeffizienten besitzen. Und zwar sei bei tiefen Temperaturen die Hydrierung schneller, bei hohen Temperaturen der Austausch. Auch auf diese Theorie wird im Diskussionssteil (Seite 26) noch näher eingegangen werden.

Bei den Arbeiten von H. NOLLER und H. WOLFF (Lit 8) über die Kinetik der Chlorwasserstoff-Anlagerung an einfache Olefine wurde das Auftreten eines Temperaturmaximums durch den Einfluß der Rückreaktion gedeutet. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung (7) Seite 19 gehorcht, wonach also der temperaturabhängige Zerfall des Produktes, in die Ausgangsstoffe die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst. Es wurde ferner gefunden, daß sich auch die Synthese-Reaktion bei der Hydrierung von Propylen durch die aus diesen Überlegungen hergeleitete Gleichung beschreiben läßt.

Diese Ergebnisse ließen es angebracht erscheinen, die Kinetik der Hydrierung des Propylens unter besonderer Berücksichtigung des Auftretens eines Temperaturmaximums der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es daher sein, eine exakte kinetische Bestimmung des Temperaturmaximums der Propylenhydrierung zu erzielen, die Folgerungen auf den kinetischen Ablauf der Reaktion gestattet.

## II Experimentelles

### 1.) Apparatur

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine statische Apparatur verwendet, wie sie in ihrem Grundaufbau von G.M. SCHWAB und H. NOLLER (Lit 9) benutzt und von H.WOLFF (Lit 10) weiter entwickelt worden war. Einige entscheidende Änderungen, die vorgenommen wurden, sollen weiter unten beschrieben werden. Die schematische Darstellung der Apparatur zeigt Abb 1.

Die Vakuumanlage besteht aus einer einstufigen Drehschieberpumpe D, einer Quecksilberdiffusionspumpe P und einem Vorvakuum  $K_0$ . Zwischen Diffusionspumpe und Ölpumpe befindet sich eine Kühlfalle zur Entfernung der Ausgangs- und Reaktionsprodukte nach abgelaufener Reaktion. In das Vorvakuum  $K_0$  wurden, nachdem es vorher jeweils auf weniger als  $10^{-2}$  mm Hg evakuiert worden war, eventuell noch in der Apparatur befindliche Gasreste gepumpt. Zur Prüfung des Vakuums dient ein Vakoskop nach GAEDE ( $M_4$ ) mit doppeltem Messbereich bis zu Drucken unter  $10^{-2}$  mm Hg. Die Vorratskolben  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , die ein Volumen von je ca. 10 l besitzen, enthielten Propan, Propylen und Wasserstoff. Der Vorrat wurde durch die Manometer  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  angezeigt. Die Messungen wurden in dem Reaktionsgefäß R (verbunden mit dem Manometer  $M_6$ ) und mit Hilfe des Vorwärmgefäßes V (verbunden mit  $M_5$ ) durchgeführt.

Als Reaktionsgefäß wurde ursprünglich die in Abb 2a gezeigte Anordnung verwendet. Sie bestand aus einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr von ungefähr 35 mm Durchmesser und einem Volumen von ungefähr  $180 \text{ cm}^3$  mit einem seitlichen Schliffansatz (der Verbindung zur Apparatur) und einem großen Schliff zur Aufnahme des Katalysatorträgers. Dieser bestand aus einer Glasrohrspirale, welche in ihrem Innern einen Heizdraht (H) enthielt. Der Mittelraum der Spirale wurde sehr locker mit Glaswolle ausgefüllt, welche als Katalysatorträger diente. Genau in der Mitte der Spiral-Achse war noch ein am Ende zugeschmolzenes Glasrohr eingeblasen, welches ein Thermoelement (T) zur Temperaturbestimmung enthielt. Das ganze Gefäß war in einem Thermostaten untergebracht, der genau auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten wurde.

Bei geheizter Spirale zirkulierte das Reaktionsgemisch im Gefäß, indem es im Innenraum aufstieg, an dem Katalysator vorbeiströmte und an der kühleren Außenwand wieder herabsank.

Der Nachteil dieses Reaktionsgefäßes bestand jedoch erstens darin, daß es nicht möglich war, eine exakte Temperatur des Reaktionsgemisches zu bestimmen. Das Thermoelement in der Mitte des Gefäßes zeigte lediglich ungefähr die Durchschnittstemperatur in Katalysatornähe an, während man über den Verlauf des Temperatur-Abfalls zur Außenwand hin im Unklaren blieb. Diese Tatsache machte sich besonders nachteilig bei der Berechnung thermischer Größen aus den Messergebnissen bemerkbar. Zum andern blieb ungeklärt, ob dieses Prinzip der Thermokonvektion einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt und wie groß dieser Einfluß ist, oder ob z.B. dadurch ein gewisser Trenneffekt zwischen dem leichten Wasserstoff und dem verhältnismäßig schweren Propylen bewirkt wird.

Um diese Nachteile auszuschalten, wurde das in Abb 2b im Schnitt gezeigte Reaktionsgefäß entwickelt. Auf dem Schliff des zugeschmolzenen Glasrohres befindet sich ein KPG-Rühraufsatz (R), dessen in das Reaktionsgefäß hineinragendes Rührerende drei Querrippen besitzt, auf die kleine Glashäkchen aufgeschmolzen sind. An diesen Häkchen ist ein Glasfaser-Gewebe-Streifen so aufgehängt (G), daß er sich genau der Querschnittsform des Reaktionsgefäßes anpasst. Um ein Ausfransen des Gewebes zu vermeiden, wurde dessen Rand mit verdünnter Wasserglaslösung bestrichen. Bemerkt sei noch, daß das Gewebe vorher mit Aceton und Trichloräthylen gewaschen wurde, um die Appretur-Öle, mit denen das Gewebe getränkt ist, zu entfernen. Auf diesem Gewebe befindet sich nun der Katalysator (siehe Seite 7); er wurde zur Verwendung bei niedrigen Temperaturen (unter  $150^{\circ}\text{C}$ ) auf das Gewebe mit Wasserglaslösung aufgeklebt, zur Verwendung bei höheren Temperaturen mit Hilfe eines haarfeinen Kupferdrahtes auf das Gewebe aufgereiht, nachdem die Pillen mit einem Bohrer von 0,5 mm Durchmesser durchbohrt worden waren. In der hohlen Achse des Rührers ist ein Thermoelement (T) zur genauen Temperaturbestimmung eingelassen. Der Rührer selbst wird von einem schnell-laufenden Scheibenwischer-Motor mit einem Drehwinkel von  $110^{\circ}$  angetrieben. Damit ist für eine gründliche und gleichmäßige Durchmischung des Gasgemisches und für ein ständiges Be-

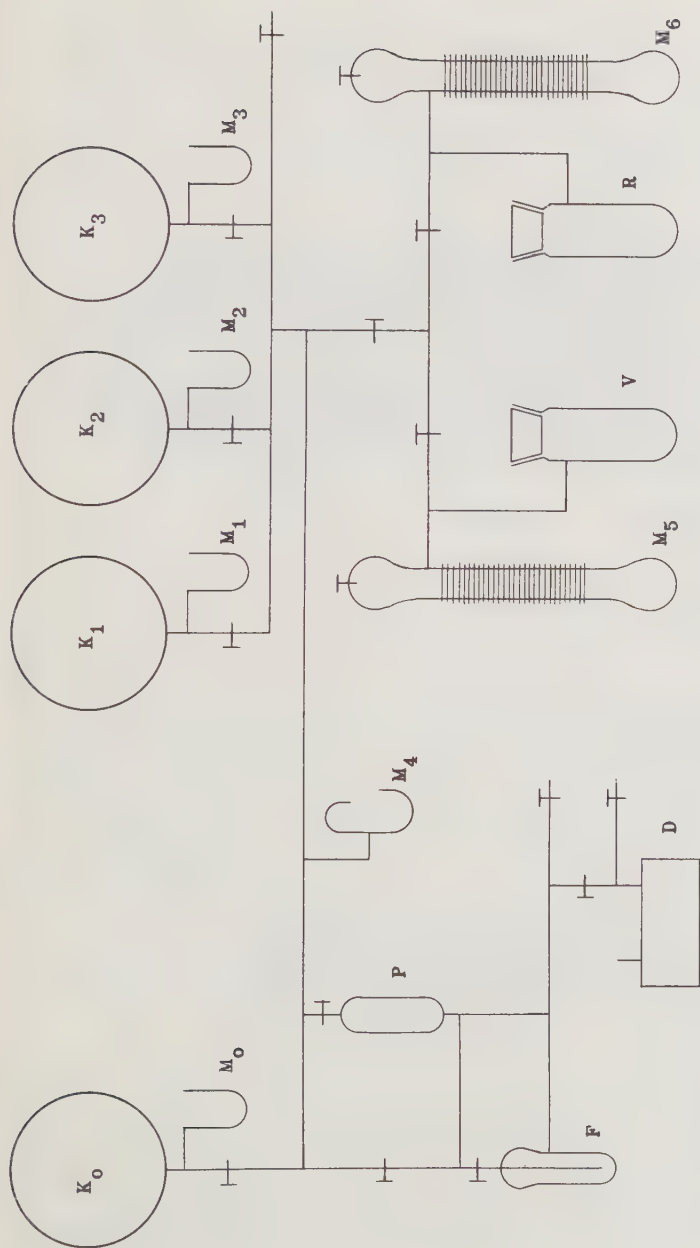


Abb 1

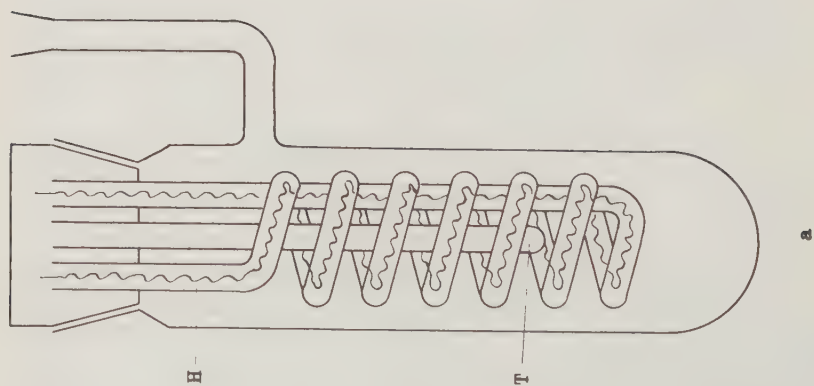
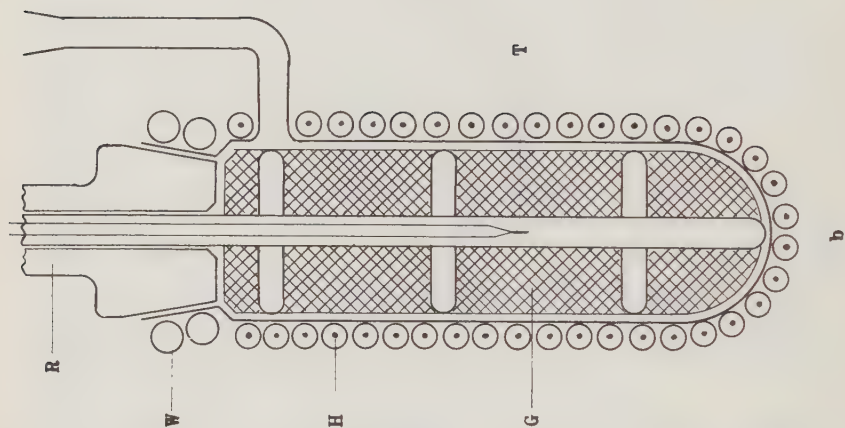


Abb 2

spülen des Katalysators gesorgt. Um die gewünschten Reaktionstemperaturen zu erzielen, ist das Gefäß in zwei Lagen mit einer Asbest-Schnur umwickelt, die mit einem Heizdraht versehen ist (H). Die genaue Bestimmung der zu untersuchenden Größen machte eine exakte Einstellung der Temperatur im Reaktionsraum notwendig. Deshalb wurde der Heizstrom durch einen magnetischen Spannungs-Stabilisator stabilisiert; zur Einstellung des Heizstromes dienten ein Kurbeltransformator und ein Schiebewiderstand. Voruntersuchungen mit einem Thermoelement zeigten, daß die Temperatur an den verschiedensten Punkten innerhalb des Reaktionsgefäßes keine nennenswerten Differenzen aufwies. Der Schliff wurde mit einem dünnen Gummischlauch (W) eng umwickelt und wassergekühlt. Der KPG-Rühraufsatz wurde mit Hochvakuumfett beschickt und hielt mehrere Tage ein Vakuum von unter  $10^{-2}$  mm Hg.

Aus auf Seite 9 angeführten Gründen wurde die Apparatur mit dem Vorwärmegefäß (V in Abb 1) ausgestattet. Dieses Gefäß entspricht in seinem Aufbau genau dem Reaktionsgefäß. Diese beiden Gefäße wurden aufeinander geeicht, d.h. es wurde der Faktor ermittelt, der die Druckzunahme im Reaktionsgefäß aus der Druckabnahme im Vorratsgefäß ausdrückt. Dabei war zu berücksichtigen, daß dieser Faktor nicht nur einen Temperaturkoeffizienten besitzt, sondern auch noch von der Größe der Druckdifferenzen zwischen den beiden Gefäßen abhängt. Diese Abhängigkeit konnte jedoch vernachlässigt werden, wenn man von den Druckverhältnissen, wie sie bei der Eichung vorlagen, nicht mehr als 100 mm abwich.

## 2.) Katalysator und Substanzen

Als Katalysator wurde zunächst Nickel-Pulver (Ni red., reinst, Merck) und dann der Kupfer-Träger-Katalysator BTS (BASF) verwendet. Das Nickel besaß nach jeder Reaktion (besonders über  $120^{\circ}\text{C}$ ) eine geringere Aktivität, jedoch konnte der Katalysator durch kurzes Erhitzen (ca 15 min) auf ca  $180^{\circ}\text{C}$  unter ca 200 mm Hg Wasserstoffdruck zu seiner ursprünglichen Wirkung regene-

riert werden. Bei ca. 200°C erlosch die Wirkung des Katalysators ganz, und zwar irreversibel. Im letzteren Falle dürfte es sich um eine beginnende Sinterung handeln (die allerdings mikroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte), während für die reversible Verminderung der Aktivität teilweise eine Vergiftung durch in Spuren auftretende Krackprodukte (Propin, Acetylen usw.) verantwortlich sein dürfte.

Der Katalysator BTS, der in gepressten Pillen von ca. 5 mm Durchmesser geliefert wird, zeigte eine weitaus größere Beständigkeit. Nachdem er bei ca. 280°C im Wasserstoffstrom ungefähr 10 Stunden lang reduziert worden war, zeigte er im Temperaturbereich zwischen 180°C bis ca 300°C über viele Messungen keine nennenswerte Änderung der Aktivität. Dieser Katalysator hatte jedoch den Nachteil, daß er bei tiefen Temperaturen sehr große Mengen von Propylen adsorbierte (z.B. bei 100°C und 150 mm Hg ca. 60% des Gases); erst bei 180°C wurden bei ca. 200 mm Hg keine messbaren Mengen von Propylen mehr adsorbiert.

Vom Nickel-Pulver wurden jeweils ca. 0,7 bis 0,8 g verwendet, von BTS-Katalysator ca 12 bis 15 Pillen.

Der Wasserstoff war reinster Elektrolyt-Wasserstoff, der vor dem Einlassen in den Vorratskolben bei äußerst geringer Strömungsgeschwindigkeit durch eine mit Glaswolle gefüllte Falle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, geleitet wurde. Mit dem Propylen\* (99,5%; 0,5% H<sub>2</sub>O; eine Spur N<sub>2</sub>) wurde ebenso verfahren, doch befand sich hierbei die Falle in einem auf -50°C gehaltenen Temperaturbad. Das verwendete Propan war mit Äthylen verunreinigt, konnte aber mittels einer Reinigung durch Adsorption an Kieselgel nach Lit 11 auf absolute Reinheit gebracht werden, wie gaschromatographische Analysen ergaben.

### 3.) Durchführung der Messung

Die Reaktionen erfolgten im Reaktionsgefäß (R in Abb 1). Da

---

\* Das Propylen wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt werden soll.

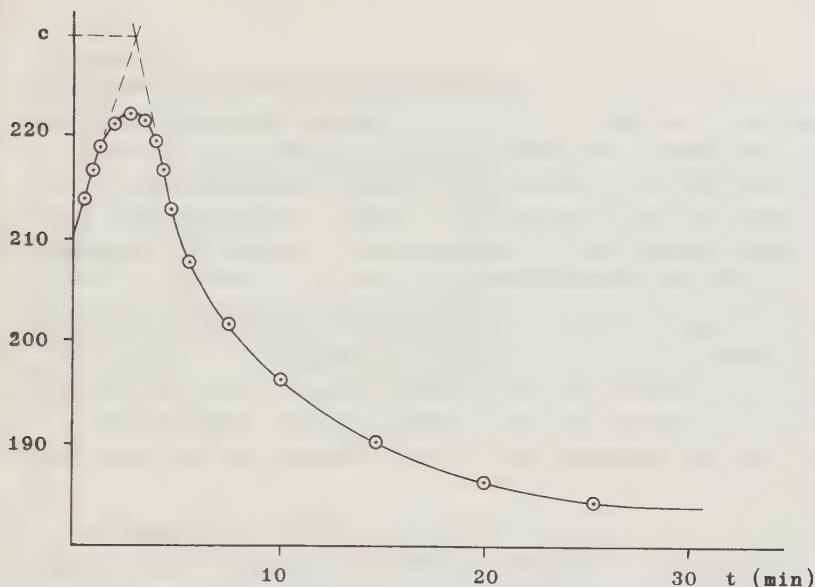


Abb 3

es sich um eine Synthesereaktion mit Volumen-Verminderung handelt (aus zwei Molen Ausgangsstoff entsteht ein Mol Reaktionsprodukt), läßt sich das Fortschreiten der Reaktion an der Änderung des Druckes am Manometer ( $M_5$  in Abb 1) verfolgen. Eine Hauptschwierigkeit bestand in der genauen Bestimmung des Anfangsdruckes. Ursprünglich wurde letzterer dadurch ermittelt, daß man das Gemisch bei Zimmertemperatur (bei der die Reaktionsgeschwindigkeit noch unendlich klein war) in das Reaktionsgefäß einließ und dann aufheizte. Aus dem dabei aufgenommenen Druck-Zeit-Diagramm (Abb 3), das einen Druckanstieg infolge Wärmeausdehnung des Gemisches und darauf folgenden Druckabfall nach Einsetzen der Reaktion aufweist, wurde durch graphische Extrapolation der Anfangsdruck  $c$  ermittelt. Da jedoch das Anlegen der Extrapolationstangenten nur in Annäherung möglich war, konnte ihr Schnittpunkt und damit der Anfangsdruck nur mit bedingter Genauigkeit ermittelt werden.

Diese Fehlerquelle konnte durch das auf Seite 7 beschriebene Vorwärmgefäß beseitigt werden. Der eine Reaktionsteilnehmer wurde im Reaktionsgefäß, der andere im Vorwärmgefäß (jedoch

unter höherem Druck als im Reaktionsgefäß) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sollte die Reaktion beginnen, so wurde durch Öffnen des Verbindungshahnes die gewünschte Gasmenge in das Reaktionsgefäß eingelassen. Aus der Druckabnahme im Vorwärmgefäß und dem ursprünglichen Druck im Reaktionsgefäß konnte durch die auf Seite 7 beschriebenen Eichdaten der Anfangsdruck genau errechnet werden.

Das Vorwärmgefäß besaß infolgedessen auch den Vorteil, daß man mit größeren Katalysatormengen arbeiten konnte, wodurch auch bei tiefen Temperaturen noch messbare Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt wurden, und die Reaktionszeiten, also die Dauer der einzelnen Messungen, auf das kleinstmögliche Maß beschränkt werden konnten.

Letztere Tatsache, sowie der Umstand, daß zur gleichmäßigen Verteilung des Katalysators auf dem Glasfasergewebe eine Mindestmenge von Katalysator nicht unterschritten werden konnte, führte dahin, daß bei höheren Temperaturen die Reaktionen so schnell abliefen, daß sie mit der üblichen Methode des AbleSENS am Manometer nicht mehr verfolgt werden konnten.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden während der Reaktionen die Manometer-Scala sowie eine Stoppuhr mit einer Filmkamera bei einer Bildgeschwindigkeit von 8 Bildern pro Sekunde aufgenommen; dabei wurde durch ständiges leichtes Klopfen am Manometer ein mögliches Hängenbleiben des Quecksilbers im Manometerrohr verhindert. Der Reaktionsverlauf wurde dann anhand des Filmes\* ausgewertet, indem mit Hilfe eines Projektors das Bild des jeweils gewünschten Zeitpunktes eingestellt wurde. Diese Methode bewährte sich sehr gut, denn sie hatte außerdem die Vorteile, daß erstens keine Ablesefehler vorkommen konnten und zum andern bei geeigneter Projektion der einzelnen Bilder eine größere Ables-Genauigkeit erzielt werden konnte.

\* Die Filme wurden freundlicherweise von der Firma PERUTZ München zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### III Ergebnisse und Auswertung

#### 1.) Die Reaktionsordnung

Die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion ist proportional dem Produkt der jeweiligen Konzentrationen, bei Gasreaktionen also dem Produkt der Partialdrucke. Für den Fall der Propylenhydrierung gilt demnach:

$$v = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{en} \quad (1)$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante  
 $p_{H_2}$  = Partialdruck des Wasserstoffs  
 $p_{en}$  = " " Propylens

Für die vollständig verlaufende Reaktion gilt dabei:

$$k \cdot t \cdot 0,4343 = \frac{1}{b-a} \cdot \log \frac{a \cdot (p-a)}{b \cdot (p-b)} \quad (2)$$

$p$  = Gesamtdruck  
 $a$  = Anfangsdruck des Wasserstoffs  
 $b$  = " " Propylens

Eine vollständig nach 2. Ordnung verlaufende Reaktion müßte demnach diese Gleichung erfüllen und nach der graphischen Darstellung von  $t$  gegen  $\log \frac{a(p-a)}{b(p-b)}$  eine Gerade (I in Abb 5) ergeben.

Die Messungen, die bei Anfangsdrucken von 200 - 250 mm Hg und bei möglichst gleichen Partialdrucken durchgeführt wurden, ergaben Zeit-Druck-Diagramme, wie in Abb 4 an einem Beispiel dargestellt ist. Die Messungen wurden in der Regel dann beendet, wenn die Messkurve nahezu horizontal verlief.

Wurden diese Messergebnisse nach Gleichung (2), also für eine

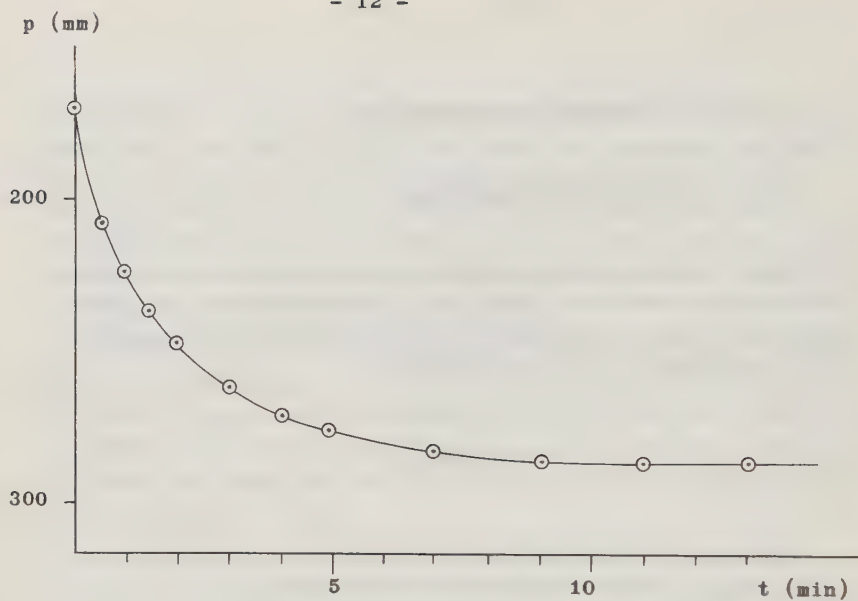


Abb 4

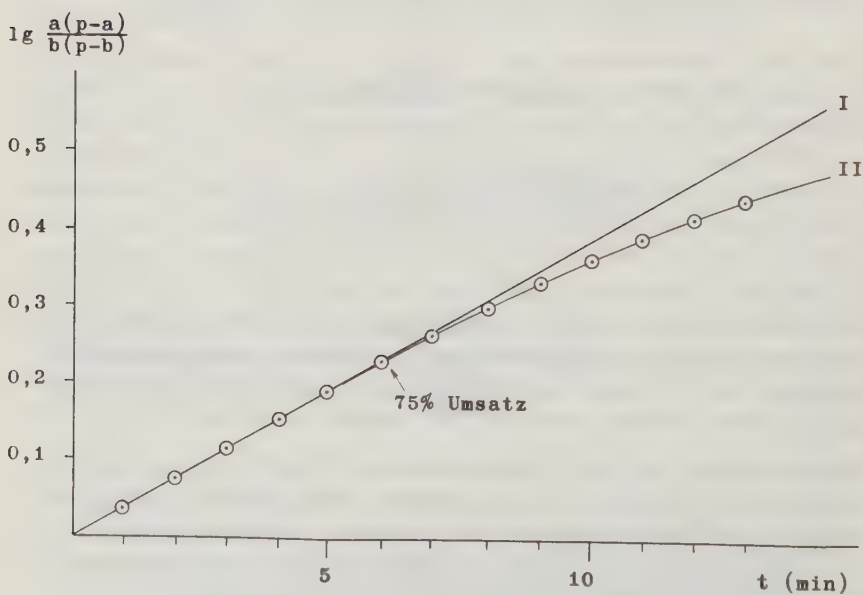


Abb 5

ungehindert bis zum Ende ablaufende Reaktion 2. Ordnung ausgewertet und graphisch dargestellt, so zeigten sie eine deutliche Abweichung von der geforderten Geraden. Die Geschwindigkeiten werden nach ungefähr 70 - 80% des theoretisch möglichen Gesamtumsatzes merklich langsamer. Die in Abb 4 dargestellte Messung ergibt z.B. in Abb 5 die Kurve II. Die Abweichung war umso stärker, je höher die Reaktionstemperatur war.

Geht man von der Annahme aus, daß der Einfluß einer Rückreaktion (siehe Seite 20) den kinetischen Gesamtverlauf beeinflusst, so kann man für die Reaktionsgeschwindigkeit folgenden Ansatz machen:

$$v = k_1 \cdot p_{H_2} \cdot p_{en} - k_2 \cdot p_{an} \quad (3)$$

$k_1$  = Geschwindigkeitskonstante der Synthese  
 $k_2$  = " " " Spaltung  
 $p_{an}$  = Partialdruck des Propans

Die Reaktion verläuft demnach für die Synthese nach 2. Ordnung und für den Zerfall nach 1. Ordnung. Stellt man in dieser Gleichung die Partialdrucke als Funktion der Gesamtdrucke dar, so erhält man in integrierter Form (siehe Lit 8) den Ausdruck:

$$\frac{\lg \frac{2p-c+K-\sqrt{(K+c)^2-4ab}}{2p-c+K+\sqrt{(K+c)^2-4ab}} - \lg \frac{c+K-\sqrt{(K+c)^2-4ab}}{c+K+\sqrt{(K+c)^2-4ab}}}{\sqrt{(K+c)^2-4ab}} = 0,4343 \cdot k_1 \cdot t \quad (4)$$

$a$  = Anfangsdruck des Wasserstoffs  
 $b$  = " " Propylens  
 $c$  = Gesamtanfangsdruck  $a + b$   
 $K$  = Gleichgewichtskonstante

Ermittelt man nun das entsprechende  $K$  und trägt den Ausdruck

$$\log f(p) = \log \frac{2p-c+K-\sqrt{(K+c)^2-4ab}}{2p-c+K+\sqrt{(K+c)^2-4ab}}$$

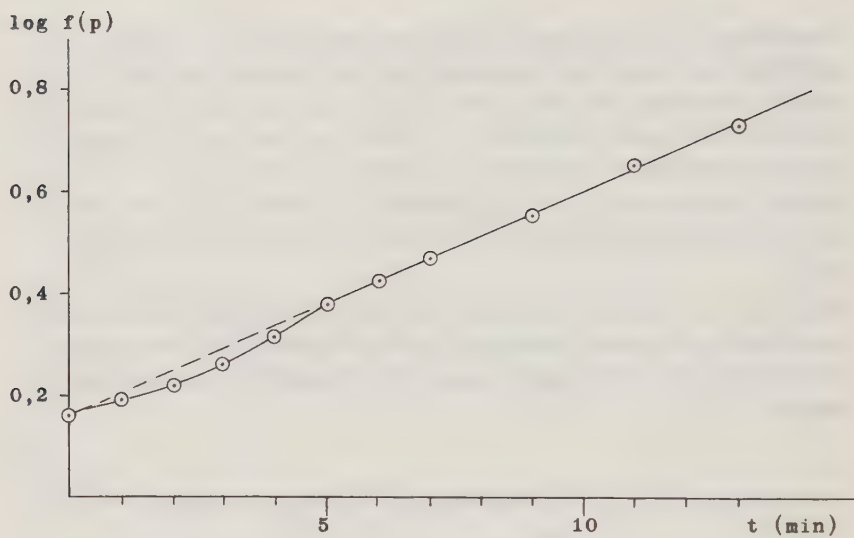


Abb 6

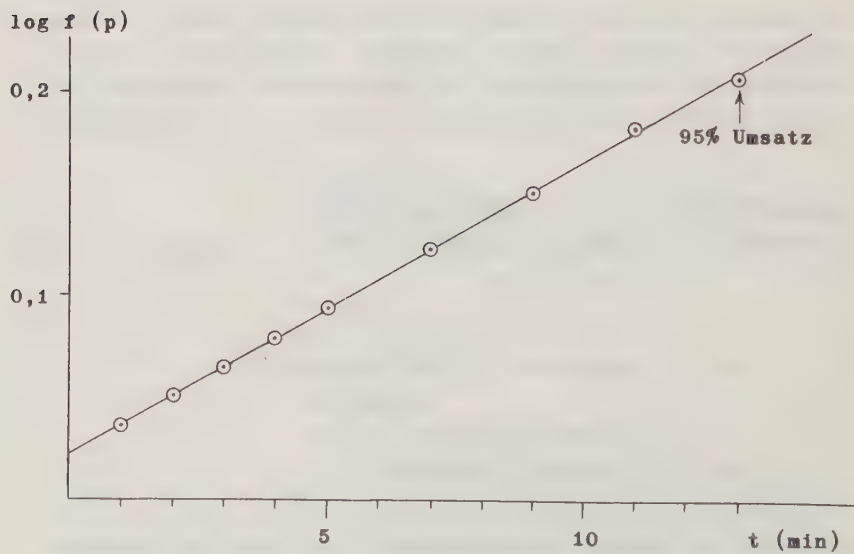


Abb 7

gegen die Zeit  $t$  auf, so muß sich, wenn die Reaktion die Gleichung erfüllt, eine Gerade ergeben, aus deren Neigung die Geschwindigkeitskonstante der Synthesereaktion errechnet werden kann. Die Ermittlung von  $K$  erfolgt dabei dadurch, daß man durch Ausprobieren den Wert ermittelt, durch den in der graphischen Darstellung eine Gerade resultiert.

Die Messungen, die in dem in Abb 2a gezeigten Reaktionsgefäß durchgeführt wurden, brachten nun durchweg Ergebnisse, die bei der Auswertung nach Gleichung (4) eine Gerade ergaben. Für die in Abb 4 dargestellte Messung ergab sich z.B. die in Abb 6 gezeigte Gerade. Auf die dabei empirisch gefundenen  $K$ -Werte wird im Diskussionsteil (Seite 22) ausführlich eingegangen.

Die mit dem in Abb 2a dargestellten Reaktionsgefäß durchgeführten Messungen zeigten jedoch in der graphischen Darstellung nach Gleichung (4) durchweg auch eine Abweichung: im ersten Teil des Reaktionsablaufs trat ein "Durchhängen" der Messwerte unter der theoretisch geforderten Geraden auf, wie am Beispiel in Abb 6 gezeigt wird. Die Reaktion wurde im ersten Drittel ihres Ablaufs langsamer, um ungefähr nach der Hälfte des Umsatzes wieder auf den ursprünglichen Richtungsfaktor zurückzukehren. Die Tatsache, daß die Größe und die Art dieser Abweichung bei geringfügiger Änderung des Reaktionsgefäßes variiert werden konnten, ließ den Schluß zu, daß es sich hierbei um einen apparativen Einfluß handelte.

Aus diesem und aus den auf Seite 6 angeführten Gründen wurden die Reaktionen in dem in Abb 2b dargestellten Reaktionsgefäß durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten nun, in graphischer Darstellung nach Gleichung (4) ausgewertet, exakte Geraden, wie an einem Beispiel in Abb 7 gezeigt wird. Die Reproduzierbarkeit der Messungen erstreckte sich fast bis zum Ende der Reaktion; über 96% Umsatz jedoch geriet man außerhalb der Grenzen der Messgenauigkeit.

## 2.) Geschwindigkeitskonstante und Maximum

Aus der Neigung der aus der graphischen Darstellung der Messergebnisse nach Gleichung (4) erhaltenen Geraden ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher Reaktionen berech-

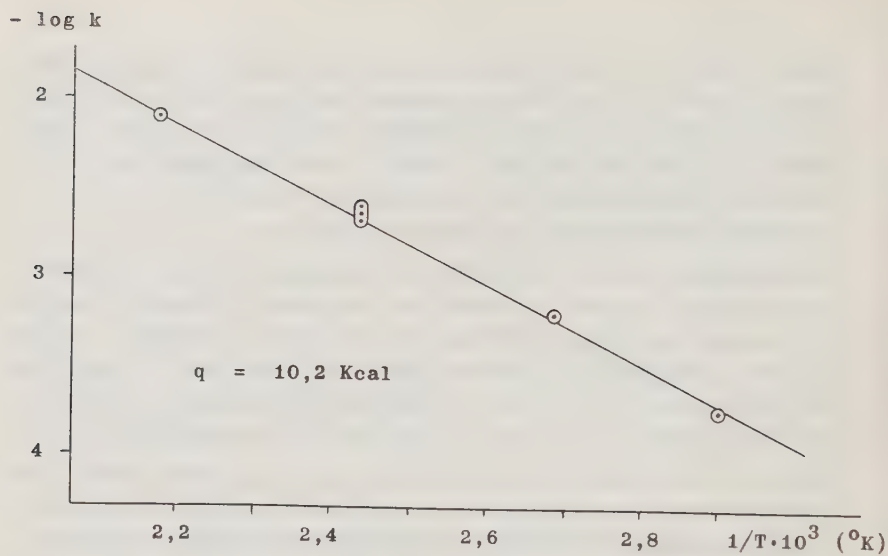


Abb 8

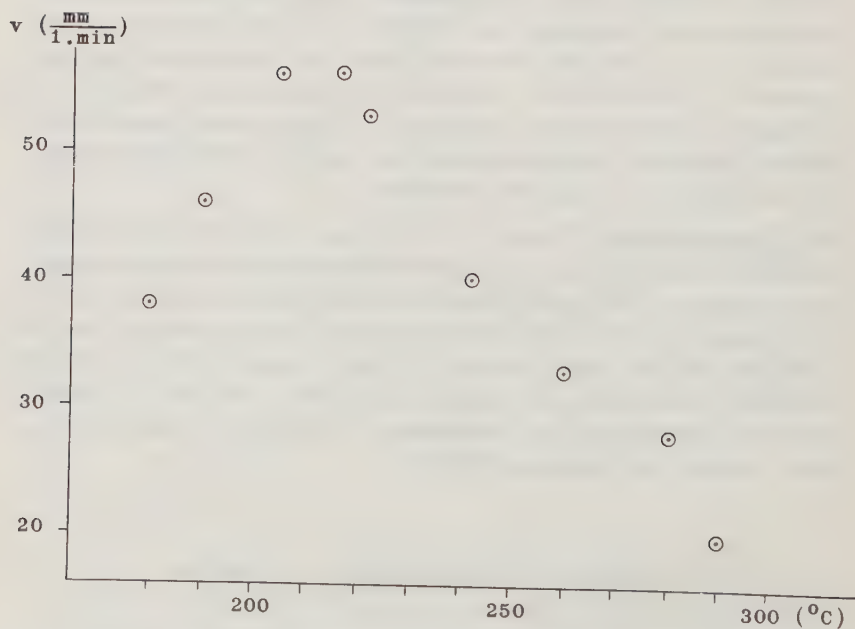


Abb 9

nen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten muß der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = A \cdot e^{-q/RT} \quad (5)$$

entsprechen. Geht man zur logarithmierten Form dieser Gleichung über:

$$\log k = \log A - \frac{q}{2,305 \cdot RT} \quad (6)$$

so sieht man, daß beim Auftragen von  $\log k$  gegen die reziproke absolute Temperatur eine Gerade resultieren muß. Aus der Neigung dieser Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion berechnen.

Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß der Katalysator seine ursprüngliche Aktivität über sämtliche Messungen, die in eine solche graphische Darstellung eingehen, unvermindert beibehält. Um dies zu prüfen, wurde innerhalb einer solchen Mess-Serie nach jeder zweiten Messung eine Kontrollmessung bei einer bestimmten, gleichen Temperatur durchgeführt. Nur wenn die Geschwindigkeitskonstanten dieser Kontrollmessungen - innerhalb geringer Grenzen - konstant blieben, konnte die Serie zur Berechnung der Aktivierungsenergie benutzt werden. In Tab 1 sind die Ergebnisse zweier solcher Serien dargestellt, wobei die mit \* bezeichneten Messungen Kontrollmessungen sind.

| Nr. | T(°K) | k · 10 <sup>3</sup> | Nr.  | T(°K) | k · 10 <sup>2</sup> | Nr.  | T(°K) | k · 10 <sup>2</sup> |
|-----|-------|---------------------|------|-------|---------------------|------|-------|---------------------|
| 44  | 461   | 7,04                | 132  | 453   | 2,51                | 138  | 515   | 2,52                |
| 45* | 408   | 2,51                | 133* | 478   | 5,00                | 139* | 478   | 4,55                |
| 46  | 345   | 0,17                | 134  | 463   | 3,42                | 140  | 533   | 1,61                |
| 47* | 408   | 2,50                | 135  | 491   | 5,01                | 141  | 553   | 1,33                |
| 48  | 373   | 0,63                | 136* | 478   | 5,11                | 142* | 478   | 4,73                |
| 49* | 408   | 2,40                | 137  | 498   | 3,54                | 143  | 568   | 1,02                |
| 50  | 509   | 3,80                |      |       |                     |      |       |                     |

(an Ni gemessen) (an BTS gemessen)

Tab 1

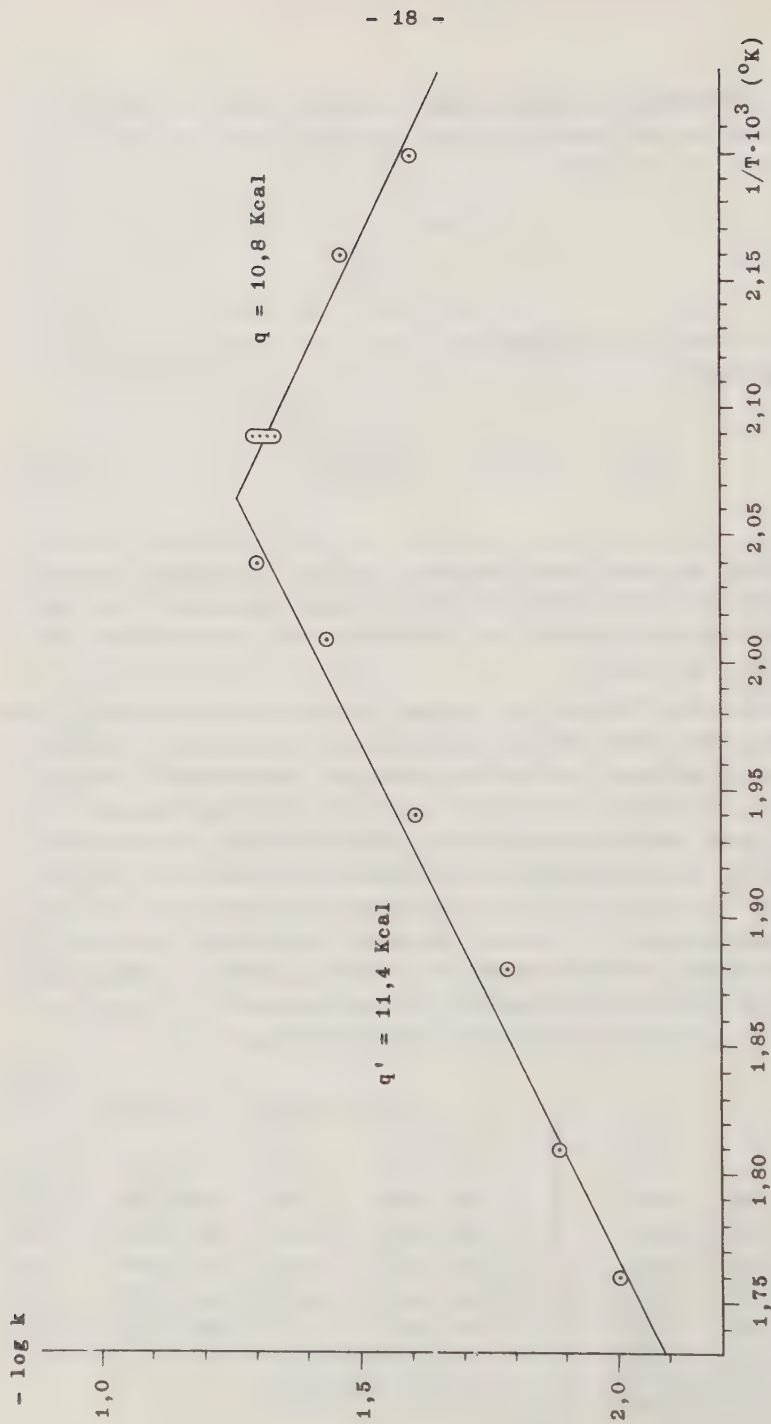


Abb 10

Auf diese Weise wurde, wie in Abb 8 dargestellt ist, aus einer Serie, die an Nickel-Pulver als Katalysator gemessen wurde, eine Aktivierungsenergie von 10,2 Kcal berechnet.

Während am Nickel-Pulver nur Serien unterhalb 200°C gemessen werden konnten, da der Katalysator bei höheren Temperaturen seine Aktivität verlor, konnten mit dem BTS-Katalysator Serien im Temperaturbereich von 180 - 300°C gemessen werden. Dabei zeigte sich, daß oberhalb von ungefähr 210°C die Reaktionsgeschwindigkeit wieder langsamer wurde, d.h. es trat ein Temperaturmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Diese Erscheinung konnte bereits an den Anfangsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen genau beobachtet werden. Abb 9 zeigt z.B. den Druckabfall der einzelnen Messungen einer Serie nach jeweils einer Minute in mm Hg. Die gleiche Serie ist in graphischer Auswertung nach Gleichung (6) in Abb 10 dargestellt. Aus dieser Darstellung kann exakt ein Geschwindigkeitsmaximum bei 215°C ermittelt werden. Bei dieser Temperatur hat die Geschwindigkeitskonstante den Wert  $5,6 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), während bei höheren wie auch bei niedrigeren Temperaturen dieser Wert kleiner ist.

Aus der Neigung der Geraden im Bereich der mit der Temperatur ansteigenden Geschwindigkeitskonstanten läßt sich eine Aktivierungsenergie von 10,8 Kcal/Mol berechnen.- Aus der Neigung der Geraden im Bereich über 215°C, in dem die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur abnehmen, läßt sich ein Wert von -11,4 Kcal berechnen. Auf diesen Wert werden wir im Diskussionsteil (Seite 25) näher eingehen.

### 3.) Sonstige Beobachtungen

Die Wahl der Reihenfolge der Reaktionsteilnehmer - ob man also z.B. den Wasserstoff in dem Reaktionsgefäß vorgab und das Propylen nachströmen ließ oder umgekehrt - hatte auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen nennenswerten Einfluß. In beiden Fällen dauerte es bei dem in Abb 2a dargestellten Reaktionsgefäß nach dem Einlassen eine gewisse Zeit (in der Regel 3 - 5 Sekunden), bis die Reaktion einsetzte. Anschließend begann die Reaktion nicht allmählich, sondern mit ihrer vollen An-

fangsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung wurde bei dem in Abb 2b dargestellten Reaktionsgefäß nicht gemacht; hier setzte die Reaktion - wie aus den Filmaufnahmen eindeutig hervorging - bereits während des Einströmens ein. Aus diesem Grunde mußte die Einströmdauer sehr kurz gehalten werden, was nach einiger Übung mit ca 0,5 sec auch gelang.

Die Katalysatoren waren mit dem Quecksilber-Manometer ( $M_6$  in Abb 1) ständig in offener Verbindung. Nach EUCKEN (Lit 12) wirken Spuren von Quecksilberdämpfen auf Nickel-Katalysatoren vergiftend und bringen die Reaktion zum Stillstand. Im vorliegenden Falle waren die einzelnen Katalysatoren öfter während 20 Messungen und über Zeiträume von ca. 4 Wochen den Quecksilberdämpfen ausgesetzt, ohne daß irgend ein Einfluß auf die Katalysatoren bzw. auf die Kinetik beobachtet worden ist.

#### IV Diskussion

Für die Tatsache, daß bei der Hydrierung von Olefinen die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nicht dem theoretisch geforderten Verlauf einer Reaktion 2. Ordnung entspricht, sondern rascher abnimmt, gibt es verschiedene Deutungen.

Naheliegend ist die Vermutung, daß sich während der Reaktion infolge thermischer Instabilität der entstehenden Alkane Zersetzungsprodukte bilden (z.B. zerfällt nach Lit 13 Propan bei einer Temperatur von  $400^{\circ}\text{K}$  katalytisch zu 1,6% in Methan und Äthan). Infolge der dadurch bedingten Volumenvermehrung stellt sich ein höherer Druck ein als der theoretisch geforderte, und somit wird die Kinetik dahingehend verfälscht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer zu werden scheint.- Genaue gaschromatographische Analysen zeigten jedoch, daß bei den durchgeführten Reaktionen lediglich Propan entstanden war. Ein Einfluß von Nebenreaktionen auf die Kinetik der vorliegenden Messungen ist also ausgeschlossen.

Zur Aufstellung der Kinetik einer Reaktion, d.h. zur Darstellung der Geschwindigkeit als Funktion der Ausgangs- und End-

substanzen gibt es kaum eine andere Möglichkeit, als eine Reihe von physikalisch sinnvollen Ansätzen der Reihe nach auf ihre Brauchbarkeit hin zu prüfen. Im folgenden sollen die Ansätze, die zur Diskussion standen, durchgesprochen und näher behandelt werden.

Bei den Arbeiten von H. NOLLER und H. WOLFF (Lit 8) über die Kinetik der Chlorwasserstoff-Anlagerung an einfache Olefine wurde das Auftreten eines Temperaturmaximums durch die Rückreaktion gedeutet. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung

$$v = k_1 \cdot p_{HCl} \cdot p_{en} - k_2 \cdot p_{an} \quad (7)$$

|           |   |                                            |
|-----------|---|--------------------------------------------|
| $k_1$     | = | Geschwindigkeitskonstante der Hin-Reaktion |
| $k_2$     | = | " " " Rück- "                              |
| $p_{HCl}$ | = | Partialdruck des Chlorwasserstoffs         |
| $p_{en}$  | = | " " Olefins                                |
| $p_{an}$  | = | " " Alkylchlorids                          |

gehört. Dies bedeutet, daß die Rückreaktion, also der temperaturabhängige Zerfall des Produktes in die Ausgangsstoffe, die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst. Da die Hydrierung der Olefine der HCl-Addition chemisch gesehen ähnlich ist, lag es nahe, diese Überlegung auch auf die Hydrierung anzuwenden.

Die Integration der Gleichung (7) ergibt den Ausdruck (4) Seite (13). Wie dort ausgeführt, konnte mit dieser Gleichung tatsächlich der kinetische Ablauf der Reaktionen beschrieben werden (d.h. es wurden Geraden erzielt; siehe Abb 7), und die Geschwindigkeitskonstante der Hin-Reaktion ermittelt werden. Dabei mußten die dazu benötigten Gleichgewichtskonstanten empirisch dadurch ermittelt werden, daß man durch Ausprobieren den Wert für K ermittelte, bei dem eine Gerade resultierte. Bei größeren K-Werten bog die Gleichung nach oben, bei kleineren nach unten ab. Die Natur der Gleichung erlaubt es jedoch nicht, diese K-Werte mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Der additiv

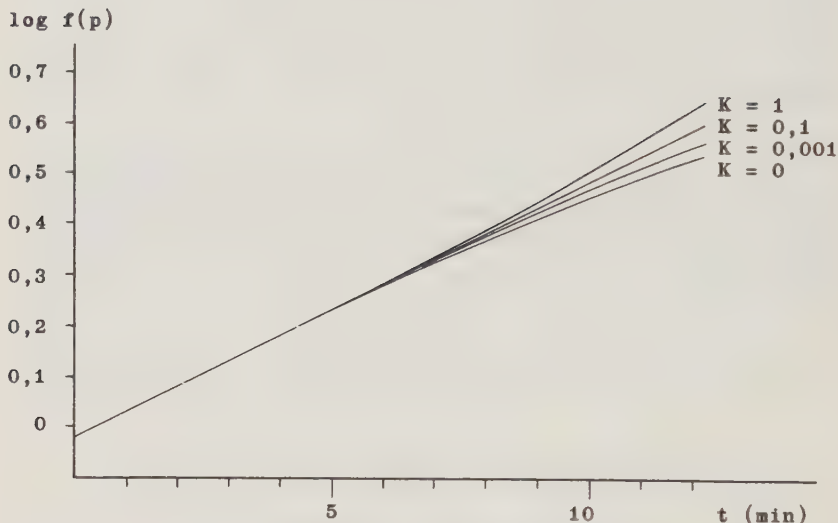


Abb 11

in den Bruch eingehende Wert hat, besonders wenn er sehr klein ist, wenig Einfluß auf die Neigung der Geraden. Überdies werden gegen Ende der Reaktion die entscheidenden Zahlenwerte sehr klein und geraten dadurch außerhalb des Bereiches der Mess- und Ablesegenauigkeit. Aus diesen Gründen war eine exakte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nicht möglich; die Gleichung erlaubte lediglich die Bestimmung einer oberen und unteren Grenze für  $K$ . Wie Abb 11 zeigt, bewegt sich das Gebiet der möglichen  $K$ -Werte einer Messung innerhalb der Größenordnung von ungefähr 2 Zehnerpotenzen. Immerhin stimmten in den meisten Fällen die an der unteren Grenze für  $K$  erhaltenen Werte, die in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bei ca.  $500^{\circ}\text{K}$  lagen, mit den in Lit 14 angeführten Werten überein.

Außerdem wurden die Gleichgewichtskonstanten durch quantitative gaschromatographische Analyse bestimmt. Und zwar wurde einmal eine Hydrierung bei  $280^{\circ}\text{C}$  bis zum Ende der Reaktion durchgeführt und die Endprodukte analysiert, zum andern wurde reines Propan am gleichen Katalysator und bei der gleichen Temperatur

zersetzt und dann der Analyse unterworfen. Dabei wurde im ersten Fall eine Gleichgewichtskonstante von  $6,5 \cdot 10^{-2}$  (Torr<sup>-1</sup>) und im zweiten Fall von  $2,3 \cdot 10^{-2}$  (Torr<sup>-1</sup>) ermittelt, was eine gute Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten K-Werten darstellt.

In Tab 2 sind die Werte für die Gleichgewichtskonstanten, die sich aus den kinetischen Messungen ergeben, denen der gaschromatographischen Bestimmungen und den aus Lit 14 entnommenen gegenübergestellt.

|                       | $K_p(550^\circ K)$                                                 |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| aus Kinetik           | $10^{-1} - 10^{-3}$                                                |
| aus gaschrom. Messung | $\begin{cases} 6,5 \cdot 10^{-2} \\ 2,3 \cdot 10^{-2} \end{cases}$ |
| nach Lit 14           | $6,5 \cdot 10^{-3}$                                                |

Tab 2

Mit den Gleichgewichtskonstanten von der im vorliegenden Fall gefundenen Größenordnung läßt sich jedoch nicht das Temperaturmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Die auf Seite 1 erwähnten Beobachtungen von H. ZUR STRASSEN (Lit 2) führten zu einer Deutung der Kinetik mit Hilfe der LANGMUIR'schen Adsorptionsisothermen durch G.M. SCHWAB (Lit 15).

Allgemein gibt es zwei Anschauungen für den Mechanismus bimolekularer, heterogen katalysierter Reaktionen: den LANGMUIR-HINSHAW-Mechanismus (Lit 16 und 17), nach dem beide Reaktionsteilnehmer in adsorbiertem Zustand miteinander reagieren, und den ELEY-RIDEAL-Mechanismus (Lit 18), nach dem eine adsorbierte Molekel mit einer aus dem Gasraum auftreffenden reagiert.

Nimmt man beim LANGMUIR-HINSHAW-Mechanismus Adsorption der Substrate A und B unter den Partialdrücken  $p_1$  bzw.  $p_2$  neben-

einander auf der Katalysatoroberfläche an, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wahrscheinlichkeit der benachbarten Adsorption der beiden Molekelarten, und diese wiederum proportional dem Produkt aus den von den Substraten bedeckten Bruchteilen der Oberfläche sein:

$$v = \frac{k \cdot b_1 p_1 \cdot b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)^2} \quad (8)$$

Nimmt man schwache Adsorption von A gegenüber B (bzw. B gegenüber A) an, so kann man  $b_1 p_1$  gegenüber  $1 + b_2 p_2$  (bzw.  $b_2 p_2$  gegenüber  $1 + b_1 p_1$ ) vernachlässigen und erhält so die Ausdrücke:

$$v = \frac{k \cdot b_1 p_1 \cdot b_2 p_2}{(1 + b_2 p_2)^2} \quad \text{bzw.:} \quad v = \frac{k \cdot b_1 p_1 \cdot b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1)^2} \quad (9)$$

Diese Gleichungen ergeben bei Variation des Druckes  $p_1$  (bzw.  $p_2$ ) und festgehaltenem  $p_2$  (bzw.  $p_1$ ) ein Maximum der Geschwindigkeit (vgl. Lit 16 und 17). - Im vorliegenden Falle wurden jedoch die Drucke der einzelnen Reaktionspartner immer konstant und möglichst gleich gehalten.

G.M. SCHWAB (Lit 15) wandte aufgrund der H.ZUR STRASSENSchen Messungen auf die Äthylenabhängigkeit die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme an und gelangte so zu der Gleichung:

$$v = \frac{k \cdot b_{H_2} \cdot b_{en} \cdot (H_2) \cdot (en)}{1 + b_{en} \cdot (en)} \quad (10)$$

(en = Äthylen). Das Temperaturmaximum wird folgendermaßen erklärt: bei festgehaltenen Drucken ist bei niedrigen Tempera-

turen  $b_{en} \cdot (en) \gg 1$  und damit die Reaktionsordnung die nullte für Äthylen:

$$v = k \cdot b_{H_2} \cdot (H_2) \quad (11)$$

und der Temperaturkoeffizient entsprechend positiv. Bei hohen Temperaturen nimmt die Äthylenadsorption ab, die Äthylenordnung geht langsam in die erste über, im Grenzfall für  $b_{en} \cdot (en) \ll 1$  also:

$$v = k \cdot b_{H_2} \cdot b_{en} \cdot (H_2) \cdot (en) \quad (12)$$

und da der negative Temperaturkoeffizient von  $b_{en}$  größer ist als der positive von  $k \cdot b_{H_2}$ , fällt jetzt die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit andern Worten: Das Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nach ARRHENIUS wird bei einer bestimmten Temperatur von dem gleichzeitigen Abfall der Adsorptionsdichte überkompensiert.

Setzt man in Gleichung (10) für

$$k \cdot b = k_o \cdot b_o \cdot e^{-(q-\lambda)/RT} \quad (13)$$

$k_o$  = Häufigkeitsfaktor

$b_o$  = Temp.-unabhäng. Faktor d. Ads.-Koeff.

$q$  = Aktivierungsenergie

$\lambda$  = Adsorptionswärme

differenziert die Gleichung nach T und setzt den so erhaltenen Ausdruck = 0, bildet man also die Bedingung für das Maximum, so kann man daraus einen Ausdruck für den Adsorptionskoeffizienten am Maximum ableiten:

$$b_{\max} = \frac{\lambda - q}{q \cdot p_{en}} \quad (14)$$

Aus der graphischen Darstellung der Messergebnisse nach Gleichung (6) in Abb 10 geht hervor, daß sich aus dem Term, der den Bereich der mit der Temperatur steigenden Geschwindigkeitskonstanten beschreibt, die Aktivierungsenergie  $q$  berechnen läßt, während sich über den Wert, der sich aus der Neigung der Geraden ergibt, welche die mit steigender Temperatur fallenden  $k$ -Werte darstellt, folgende Überlegung anstellen läßt:

Gleichung (10) zeigt, daß bei tiefen Temperaturen, also wo  $b_{en}$  groß ist, im Nenner 1 gegenüber dem Ausdruck  $b_{en} \cdot (en)$  vernachlässigt werden kann. Damit fällt der Adsorptionskoeffizient aus der Gleichung heraus, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , bzw. nach Gleichung (5) dem Ausdruck  $A \cdot e^{-q/RT}$ . Bei hohen Temperaturen wird  $b_{en}$  sehr klein und läßt sich im Nenner nun umgekehrt gegenüber 1 vernachlässigen. Damit wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Produkt  $k \cdot b$ , bzw. nach Gleichung (13) dem Ausdruck  $A' \cdot e^{-(q-\lambda)/RT}$ . Demnach muß die Neigung der Geraden, welche die mit steigender Temperatur fallenden  $k$ -Werte darstellt, der um die Adsorptionswärme verminderten Aktivierungsenergie entsprechen. Aus diesen beiden Werten ( $q = 10,8$  Kcal und  $q' = q - \lambda = 11,4$  Kcal) läßt sich also eine Adsorptionswärme von 22,2 Kcal berechnen. Geht man mit diesem Wert in Gleichung (14) ein, so erhält man für die Adsorptionskonstante am Maximum:

$$b_{\max} = \frac{11,4}{10,8 \cdot 100} = b_0 \cdot e^{\lambda/RT_{\max}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ (mm}^{-1}\text{)} \quad (15)$$

Der aus dieser Gleichung für  $b_0$  ermittelte Wert liegt in der Größenordnung von  $10^{-8}$ , was eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den in Lit 19 und 20 theoretisch errechneten Werten der Größenordnung von  $10^{-7}$  darstellt.

Mit dem aus Gleichung (15) errechneten Wert für  $b_{\max}$  und mit Hilfe des aus Abb 10 ersichtlichen Wertes der Geschwindigkeitskonstanten am Maximum ist man in der Lage, aus Gleichung (13) den Wert für  $k_0$  zu ermitteln. Dieselbe Gleichung (13) erlaubt es nun, durch Einsetzen der Werte  $k_0$  und  $b_0$ , sowie der jeweiligen Temperatur und der dazu gehörenden Geschwindigkeitskon-

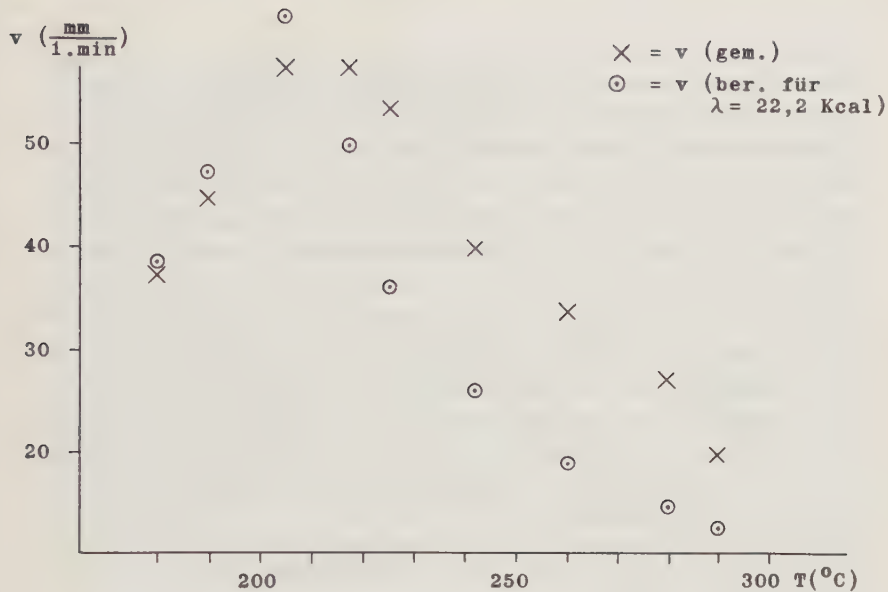


Abb 12

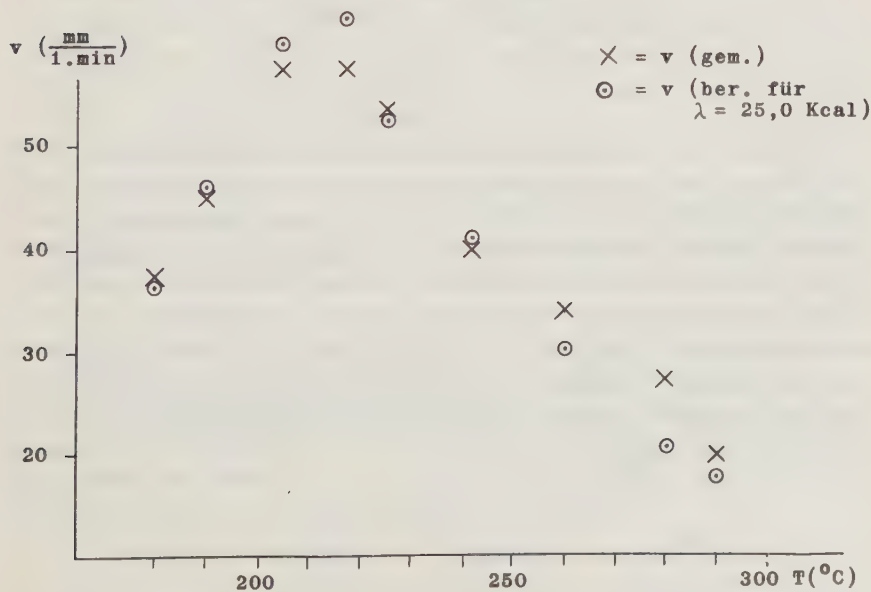


Abb 13

stanten, Adsorptionswärme und Aktivierungsenergie, die Adsorptionskonstanten der einzelnen Messungen zu berechnen. Geht man mit diesen Werten in Gleichung (10) ein, so muß sich, wenn die Adsorptionswärme richtig bestimmt wurde, ein Maximum ergeben, dessen Verlauf dem in Abb 9 dargestellten Maximum der Anfangsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen entspricht. Wie Abb 12 zeigt, ist dies in zufriedenstellender Annäherung der Fall.

Eine einfache Überlegung an der nach  $b$  differenzierten Form der Gleichung (10) zeigt, daß bei höherem  $\lambda$  eine noch bessere Annäherung an die experimentellen Ergebnisse möglich ist. Abb 13 zeigt bei einem auf solche Weise empirisch ermittelten Wert für  $\lambda$  von 25,0 Kcal eine gute Übereinstimmung der theoretisch bestimmten und der experimentell ermittelten Werte für die Anfangsgeschwindigkeiten.

Der an sich gebotene Versuch einer Auswertung der Messergebnisse nach dem Ansatz

$$v = \frac{k_1 \cdot b \cdot p_{H_2} \cdot p_{en}}{1 + p_{en} b} - \frac{k_2 \cdot b \cdot p_{an}}{1 + p_{en} b} \quad (17)$$

also einer Kombination der Gleichungen (10) und (7), scheiterte daran, daß sich bei der Darstellung der Gleichung in Form des Umsatzes als Funktion der Zeit ein mathematischer Ausdruck ergab, aus dem nicht ersichtlich war, ob die Adsorptionskonstante einen Einfluß auf die Kinetik ausübt und wie groß dieser Einfluß ist.

Eine weitere Betrachtung sei der von H. TWIGG (Lit 7) aufgestellten Theorie gewidmet, nach welcher der Mechanismus der Hydrierungsreaktionen über einen halbhydrierten Zwischenzustand nach dem Schema



verläuft, wobei das Auftreten eines Temperaturmaximums so er-

klärt wird, daß von der Stufe  $C_2H_5(ads)$  ausgehend entweder vollständige Hydrierung oder Austausch erfolgen kann, und diese beiden Reaktionsmöglichkeiten verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen.

Versucht man nach dieser Theorie einen mathematischen Ansatz für die Kinetik der Reaktion aufzustellen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß dieser Ansatz mit der aus der Theorie von G.M. SCHWAB (Lit 15) mit Hilfe der LANGMUIR'schen Adsorptionsisothermen aufgestellten Gleichung (10) identisch sein muß. Denn dem Zwischenzustand bei H. TWIGG entspricht bei G.M. SCHWAB der "Adsorptionszustand", wobei letzterer die Möglichkeit der Reaktion bzw. die der Desorption besitzt und jede der beiden Möglichkeiten einen eigenen Temperaturkoeffizienten besitzt. Durch eine mathematische Behandlung der Kinetik dieser Reaktion ist es also nicht möglich zu unterscheiden, welcher der beiden Reaktionsmechanismen vorliegt.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Lage des Temperaturmaximums der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Propylenhydrierung innerhalb des bei den vorliegenden Messungen erfassten Temperaturbereiches nicht von der Rückreaktion beeinflußt wird. Wie sich der Einfluß bei höheren Temperaturen äußert, bei denen sich das Gleichgewicht weiter in Richtung auf das Propylen hin verlagert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgeprüft werden. Die Möglichkeit der Überlagerung des Effektes der Adsorptionsabhängigkeit und des Einflusses der Rückreaktion ist nicht ausgeschlossen, was bedeuten würde, daß sich im Bereich der mit steigenden Temperaturen fallenden Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Abfall aus der Adsorptionsabhängigkeit und dem Rückreaktionseinfluß zusammensetzen würde. Das Auftreten zweier Temperaturmaxima nebeneinander, eines aus der Adsorptionsabhängigkeit resultierend und eines vom Einfluß der Rückreaktion herrührend, dürfte ausgeschlossen sein, denn wenn die Reaktionsgeschwindigkeit infolge eines der beiden Effekte im Abnehmen begriffen ist, ist es nicht mehr möglich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit noch einmal zunimmt.

## V Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Es wurde die Kinetik der Propylenhydrierung an Nickel-Pulver und am BTS-Katalysator unter besonderer Berücksichtigung des Auftretens eines Temperaturmaximums der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, wobei ein Temperaturmaximum bei 215°C ermittelt wurde.

Die Geschwindigkeit der Synthesereaktion konnte durch eine Gleichung (7), die den Einfluß der Rückreaktion berücksichtigt, beschrieben werden, und aus den daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurde die Aktivierungsenergie der Synthesereaktion mit 10,8 Kcal und die Adsorptionswärme mit 25 Kcal bestimmt.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus diesen Messungen in der Größenordnung von  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  ( $\text{Torr}^{-1}$ ) ermittelt; sie stimmen mit den gaschromatographisch festgestellten Werten und mit den thermodynamischen Werten der Literatur überein.

Für das Auftreten des Maximums der Geschwindigkeit der Reaktion können diese Gleichgewichtskonstanten wegen ihrer Kleinheit jedoch nicht verantwortlich gemacht werden. Das Maximum konnte durch Gleichung (10) nach der von G.M. SCHWAB unter Verwendung der LANGMUIRSchen Adsorptionsisothermen aufgestellten Theorie erklärt werden.

Ferner wurde die Möglichkeit der Überlagerung des Effektes der Rückreaktion und desjenigen der Adsorptionsabhängigkeit erläutert.

## VI Literatur

- 1.) C. SCHUSTER                      Z.phys.Chem.Abt.B 14 (1931), 249  
Trans.Far.Soc. 28 (1932), 406  
Z.El.chem.ang.phys.chem.28(1932)614
- 2.) H. ZUR STRASSEN                Z.phys.chem. Abt.A 196 (1934), 81
- 3.) G.M. SCHWAB                    Z.phys.chem. Abt.A 171 (1934), 431
- 4.) O. BEECK                        Rev.mod.Phys. 17 (1945), 81  
Rev.mod.Phys. 20 (1948), 127
- 5.) K.J. LAIDLER                    Catalysis I, New York, 1954, 154
- 6.) K.J. LAIDLER                    Disc.Far.Soc. 8 (1950), 47
- 7.) G.H. TWIGG                     Disc.Far.Soc. 8 (1950), 118 u. 152
- 8.) H.NOLLER, H.WOLFF              Z.phys.Chem. 13 (1957), 3
- 9.) G.M.SCHWAB, H.NOLLER          Z.El.chem. 58 (1954), 762
- 10.) H.NOLLER, H.WOLFF             Z.phys.Chem. 13 (1957), 3
- 11.) R.EDSE, P.HARTECK            Z.ang.Chem. 52 (1939), 32  
Z,ang.Chem. 53 (1940), 210
- 12.) A. EUCKEN                     Z.El.chem. 54 (1950), 108
- 13.) A. ZEISE                        Thermodynamik III/1, 157
- 14.) A. ZEISE                        Thermodynamik III/1, 153
- 15.) G.M. SCHWAB                    Z.phys.Chem.Abt.A 171 (1934), 431
- 16.) C.N. HINSHELWOOD              Kinetics of chemical Change  
145 (1926), 187
- 17.) J. LANGMUIR                    Trans.Far.Soc.17 (1921), 621
- 18.) E.K. RIDEAL                    Proc.Cam.Phil.Soc.35 (1949), 130
- 19.) G.M.SCHWAB, G.DRIKOS          Z.phys.Chem.Abt.B 52 (1942), 234
- 20.) G.M. SCHWAB                    Adv. in Catalys. II (1950), 251

## **Lebenslauf**

Am 2. September 1928 wurde ich als Sohn des Oberingenieurs Albert Michel und dessen Ehefrau Anna in Pirmasens geboren. Nachdem ich 4 Jahre die Volksschule und 9 Jahre die Oberschule besucht hatte, legte ich im Jahre 1949 das Abitur an der Oberrealschule in Pirmasens ab. In den Jahren 1944 bis 1946 (während des Schulausfalls durch Kriegseinwirkung) und 1949 bis 1951 volontierte ich in der Maschinenfabrik SCHÖN AG in Pirmasens und legte im Jahre 1951 die Prüfung als technischer Zeichner ab. Im Jahre 1951 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im Jahre 1954 die Diplom-Vorprüfung und im Jahre 1957 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab. Seit November 1957 bin ich mit der Durchführung meiner Diplom- und der hier vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt.







